

## CO<sub>2</sub>-sensor based on measurement of work function of carbonates or phosphates

**Patent number:** EP0947829

**Publication date:** 1999-10-06

**Inventor:** MEIXNER HANS (DE); FEISCHER MAXIMILIAN DR (DE); OSTRICK BERNHARD (DE)

**Applicant:** SIEMENS AG (DE)

**Classification:**

- **international:** G01N27/414; G01N27/00

- **europen:** G01N33/00D2D4C, G01N27/00C, G01N27/414

**Application number:** EP19990106562 19990330

**Priority number(s):** DE19981014856 19980402

**Also published as:**

 EP0947829 (B1)

**Cited documents:**

 US4694834

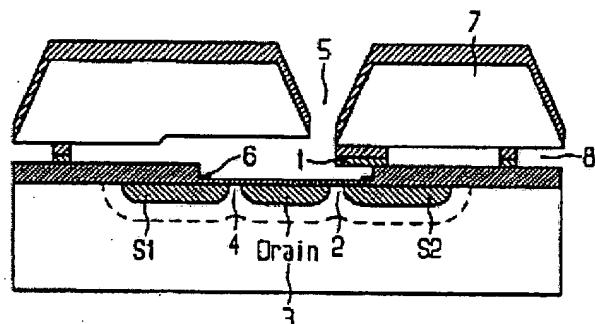
 DE4444607

### Abstract of EP0947829

The gas sensor has a gas sensitive layer made of carbonate or phosphate.

The gas sensitive layer is made of carbonates or hydrocarbonates of lithium, sodium, magnesium, calcium, strontium, barium, manganese, cobalt, nickel or copper, or in the case of phosphates made of apatite or hydroxylapatite with strontium, calcium or barium as the cation. The gas sensitive layer is a component of the gas isolation in a field effect transistor, preferably a SGFET, HSGFET, or CCFET, or as capacitor electrode in a kelvin sonde.

**FIG 1**



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 0 947 829 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
06.10.1999 Patentblatt 1999/40

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: G01N 27/414, G01N 27/00

(21) Anmeldenummer: 99106562.4

(22) Anmeldetag: 30.03.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 02.04.1998 DE 19814856

(71) Anmelder:

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT  
80333 München (DE)

(72) Erfinder:

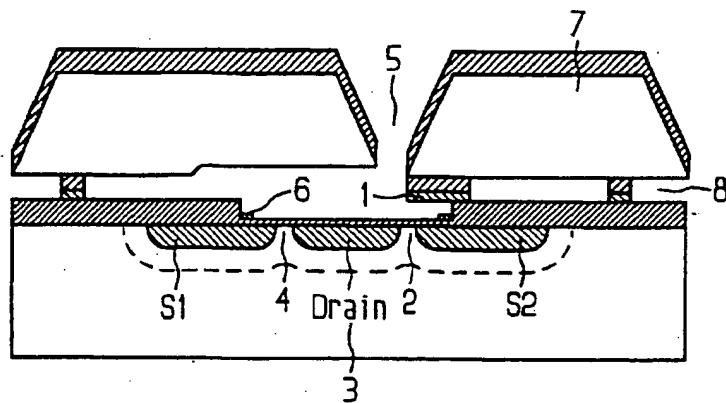
- Ostrick, Bernhard  
81541 München (DE)
- Feischer, Maximilian, Dr.  
85635 Höhenkirchen (DE)
- Meixner, Hans  
85540 Haar (DE)

(54) **Gassensor zur Detektion von Kohlendioxid durch Messung der Austrittsarbeit von Karbonaten oder Phosphaten**

(57) Zur Detektion von CO<sub>2</sub> in Gasgemischen ist es wünschenswert, einen miniaturisierten Gassensor mit wenig Leistungsaufnahme einzusetzen. Elektrochemische Zellen und optische Systeme sind im Aufbau zu groß. Die Kombination des Prinzips der Austrittsarbeitmessung mit einer gassensensitiven Schicht aus einem Karbonat oder einem Phosphat ermöglicht kleine Sen-

sorenheiten, die bei Raumtemperatur zu betreiben sind. Querempfindlichkeiten, insbesondere bei Anwesenheit von Feuchte kommen nicht zum Tragen. Ausgestaltungen sehen den Einsatz von gassensensitiven Feldeffekttransistoren oder von Kelvinsonden vor, die eine entsprechende gassensitive Schicht enthalten.

FIG 1



## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Sensor zur Detektion von Kohlendioxid in Gasgemischen, insbesondere in Luft

[0002] Die Notwendigkeit der Kohlendioxiddetektion ist in vielen Bereichen gegeben. So wird z.B. eine Raumluftüberwachung in Innenräumen zur Feststellung der Raumluftqualität bzw. zur Lüftungs- und Klimaanlagensteuerung vorgenommen. Ein Grenzwert für Kohlendioxid ist beispielsweise 1000 ppm. Darüber hinaus tritt Kohlendioxid gasförmig bei der Lebensmittellagerung und in Gewächshäusern auf, wo es der Luft zugesetzt wird und seine Konzentration überwacht werden muß

[0003] Allgemein werden Sensoren für Kohlendioxid zum einen zur Steuerung der Konzentration in diesen Anwendungen eingesetzt und zum anderen werden auch Sensoren in persönlichen tragbaren Warngeräten erwünscht, wobei Personen mit den Warngeräten in den entsprechenden Anwendungsbereichen arbeiten. Weiterhin können solche Warngeräte in Bereichen eingesetzt werden, wo Menschen mit dem Gas  $CO_2$  in höheren Konzentrationen, beispielsweise im Prozentbereich in Berührung kommen. Hier sind beispielsweise Silos oder Weinkeller zu nennen, in denen Lebensgefahr besteht, falls keine Kohlendioxidüberwachung durchgeführt wird

[0004] Bisher bekannte Kohlendioxidsensoren werden beispielsweise durch elektrochemische Zellen dargestellt. Hier ist die Reaktion von Nasicon ( $NaO_2$ ) mit  $CO_2$  zu nennen. Zum anderen existieren optische Systeme, die durch selektive Adsorption im nahen Infrarottbereich durch eine Bande im Kohlendioxidspektrum zur Detektion verwendet werden. Nachteile beider Systeme sind zum einen der hohe Preis und zum anderen die Größe des Sensoraufbaus, wodurch vor allem die Anwendung als persönliche Warngeräte behindert wird

[0005] Miniaturisierte Gassensoren auf der Basis von resistiven Messungen an halbleitenden Metalloxiden weisen zum einen das Problem der hohen elektrischen Leistungsaufnahme zur Beheizung von Sensoren auf und zum anderen wird Kohlendioxid durch die bekannten und allgemein verwendeten Materialien für die gas-sensitive Schicht eines solchen Sensors, wie beispielsweise Zinndioxid, Galliumoxid, Strontium-Titanat ..., nur schlecht detektiert. Darüber hinaus besteht im allgemeinen eine große Querempfindlichkeit gegen Kohlenwasserstoffe. Dies beruht darauf, daß Kohlendioxid an halbleitenden Metalloxiden im Gegensatz zu reduzierenden Gasen, wie Kohlenwasserstoffen oder Kohlenmonoxid nur eine geringe Änderung der Leitfähigkeit dieser Materialien durch Elektroneninjektion bei Adsorption des Gases erzeugt. Daher ist auch durch die Entwicklung anderer Metalloxide nicht mit einer zweckmäßigen Weiterentwicklung bestehender Systeme zu rechnen.

[0006] Das Ziel der Erfindung liegt in der Bereitstellung eines Kohlendioxidsensors in miniaturisierter Form mit verbesserten Meßeigenschaften.

5 [0007] Die Lösung dieser Aufgabe geschieht durch die Merkmale des Anspruchs 1.

[0008] Vorteilhafte Ausgestaltungen können den Unteransprüchen entnommen werden.

[0009] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß in Verbindung mit der Messung der Austrittsarbeit 10 zur Gasdetektion als gassensitive Schicht ein Karbonat oder ein Phosphat einzusetzen ist. Bisher wurden Karbonate, insbesondere Natriumkarbonat und Bariumkarbonat, bereits als Komponenten in elektrochemischen Zellen zur Detektion von  $CO_2$  verwendet. Karbonate zeigen keinerlei Leitfähigkeit, so daß sie nicht erfolgreich

15 resistive gassensitive Materialien einsetzbar sind. Als isolierende Materialien bieten sie jedoch über die Änderung der Austrittsarbeit an der Oberfläche bei Gasadsorption eine gute Meßgröße. Gleiches gilt für

20 Phosphate. Somit sind die nichtleitenden Karbonate und Phosphate, in vorteilhafter Weise für die Detektion von Gassensoren einsetzbar, wobei ein derartiger Sensor mit einer gassensitiven Schicht aus einem Karbonat oder aus einem Phosphat miniaturisierbar ist, ohne 25 elektrische Heizung funktioniert und einfach herstellbar ist.

[0010] Im Rahmen der Erfindung werden Karbonate oder Phosphate, z.B. als Teil der Gate-Isolierung (Gatebeschichtung) in gassensitiven Feldeffekttransistoren 30 eingesetzt. Hier ist insbesondere ein hybrider-suspended-Gate-Feldeffekttransistor (HSGFET) zu nennen. In solchen gassensitiven Feldeffekttransistoren sind bisher lediglich Metalle, Metalloxide oder organische Verbindungen als gassensitive Schichten untersucht

35 worden. Diese zeigten jedoch keine signifikante Reaktion auf Kohlendioxid. Insbesondere reagieren die Metalloxide weder bei der Auslesemethode durch Leitfähigkeitsänderungen (resistive Messungen) noch durch Änderungen der Austrittsarbeit auf  $CO_2$ . Karbonate oder Phosphate reagieren sehr wohl mit Änderungen der Austrittsarbeit bei Änderung der  $CO_2$ -Konzentration.

[0011] Karbonate, deren  $CO_2$ -Komponenten an der Oberfläche im Gleichgewicht mit dem gasförmigen Kohlendioxid stehen, können besonders vorteilhaft für einen  $CO_2$ -Sensor eingesetzt werden. Diese Betrachtung kann analog zu dem Gleichgewicht zwischen Gittersauerstoff von Metalloxiden und Luftsauerstoff angestellt werden.

[0012] Als Anordnung, die ein Karbonat oder ein Phosphat als gassensitive Schicht enthält, kann eine Kelvinsonde eingesetzt werden. Eine nach der Kelvinmethode funktionierende Sonde ist in der bisherigen Form wesentlich zu groß und zu kostenintensiv. Ein

55 nach der Erfindung aufgebauter gassensitiver Feldeffekttransistor stellt eine vorteilhafte Möglichkeit zur Messung der Austrittsarbeit dar. Dabei liefert die Änderung der Austrittsarbeit einen zusätzlichen Beitrag zur

Gate-Spannung durch den sich der Source-Drain-Strom ändert. Insbesondere die Verwendung eines HSGFET führt zu einem einfachen Meßsystem, da eine derartige gassensitive Schicht leicht darstellbar ist.

[0013] Im folgenden werden anhand von schematischen Figuren Ausführungsbeispiele beschrieben.

Figur 1 zeigt den Querschnitt durch einen gassensitiven Feldeffekttransistor,

Figur 2 zeigt einen Ausschnitt eines Meßverlaufes zur Änderung der Austrittsarbeit bei der Detektion von  $CO_2$ .

[0014] Aufbauend auf der Meßmethode, Messung der Austrittsarbeit bei oberflächlicher Gasadsorption, ist eine gassensitive Schicht aus einem Karbonat oder aus einem Phosphat hergestellt. Für die Karbonate sind Natriumcarbonat und Bariumcarbonat zu bevorzugen. Für die Phosphate ist Apatit oder Hydroxylapatit mit metallischen Kationen, wie Strontium, Calcium oder Barium vorteilhaft anzuwenden. Darüber hinaus können weitere Carbonate eingesetzt werden. Insgesamt sind Karbonate und Phosphate ideale Materialien zur Darstellung einer gassensitiven Schicht eines beschriebenen Sensors.

[0015] Wird beispielsweise eine Kelvinsonde mit einer gassensitiven Schicht aus einem keramischen Pressling aus Bariumkarbonat mit einer Dicke von 1mm erzeugt, so ist ein gewünschter gassensitiver Effekt bei Zimmertemperatur meßbar. Bei einem Wert der maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK) von Kohlendioxid von 0,5 % ist ein Meßeffekt von bis zu 0,07 mV zu verzeichnen. Insbesondere bewirken Kohlenwasserstoffe in diesem Temperaturbereich keine Querempfindlichkeit.

[0016] Die im Vordergrund stehenden Einsatzfälle für eine gassensitive Schicht aus einem Karbonat oder einem Phosphat sind zum einen ein Feldeffekttransistor und zum anderen die Kelvinsonde. Bei einem Feldeffekttransistor ist die entsprechende gassensitive Schicht ein Bestandteil der Gate-Isolierung. Bei der Kelvin-Sonde ist die gassensitive Schicht eine Kondensatorelektrode darin.

[0017] Bei einer Karbonatschicht beruht die meßbare Sensitivität unter Anwesenheit von Feuchte auf einem Karbonat-Hydroxid-Gleichgewicht an der Oberfläche. Als Schichten für einen Kohlendioxidsensor sind Karbonat-Dünnsschichten denkbar. Die gassensitiven Schichten sind in der Regel auf Trägern aufgebracht, so daß sich beispielsweise Oberflächenkarbonat-Schichten in den beschriebenen Sensoren befinden.

[0018] In der Figur 1 wird ein gassensitiver hybrider Feldeffekttransistor mit suspended Gate dargestellt. Dieser besteht aus dem eigentlichen Feldeffekttransistor und einem Referenztransistor. Gekennzeichnet sind ein gemeinsamer Drainbereich 3, Source S1, S2, Rahmen 8, ein Guardring 6 und ein Gaszugang 5. Dabei liegt Source S2 der gassensitiven Schicht 1 gegenüber,

wobei Source S1 den Referenz FET darstellt. Der gesamte Aufbau ist auf einer Siliziumbasis verwirklicht. Das hybride Siliziumgate 7 ist in Zusammenhang mit dem Gaszugang 5 derart ausgebildet, daß ein Gasstrom zur gassensitiven Schicht 1 gelangen kann, die in dem Zwischenraum zwischen dem hybriden Siliziumgate 7 und dem Grundkörper der Drain 3 und Source S1, S2 enthält, angeordnet ist. Fertigungstechnisch besteht das Problem die gassensitive Schicht 1 an dieser Stelle darzustellen.

[0019] Die Figur 2 zeigt einen Ausschnitt eines Meßverlaufes zur Änderung der Austrittsarbeit von Karbonatpréßlingen mit der Kelvin-Methode bei Kohlendioxidbeaufschlagung. Über der Meßzeit  $t$  sind die Gaskonzentration von  $CO_2$  sowie das Meßsignal  $\Delta\varphi$  aufgetragen.

#### Patentansprüche

1. Gassensor zur Detektion von Kohlendioxid nach dem Prinzip der Austrittsarbeitmessung an einer gassensitiven Schicht, wobei die gassensitive Schicht aus einem Karbonat oder einem Phosphat besteht.
2. Gassensor nach Anspruch 1, wobei die gassensitive Schicht aus Karbonaten oder Hydrokarbonaten von Lithium, Natrium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Mangan, Cobalt, Nickel oder Kupfer besteht.
3. Gassensor nach Anspruch 1, wobei die gassensitive Schicht im Falle des Phosphates aus Apatit oder Hydroxylapatit mit Strontium oder Calcium oder Barium oder einer Kombination daraus als metallische Kationen besteht.
4. Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die gassensitive Schicht in einem Feldeffekttransistor (FET) als Bestandteil der Gate-Isolierung dargestellt ist.
5. Gassensor nach Anspruch 4, wobei der FET ein Suspended Gate-FET (SGFET), ein Hybrider-SGFET (HSGFET) oder ein Capacitively-Coupled-FET (CCFET) ist.
6. Gassensor nach einem der Ansprüche 1-3, wobei die gassensitive Schicht als Kondensatorelektrode in einer Kelvinsonde dargestellt ist.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 10 6562

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)						
P, X	<p>OSTRICK B ET AL: "Adsorbed water as key to room temperature gas sensitive reactions in work function type sensors: the carbonate-carbon dioxide system"</p> <p>EUROSENSORS XII. PROCEEDINGS OF THE 12TH EUROPEAN CONFERENCE ON SOLID-STATE TRANSDUCERS AND THE 9TH UK CONFERENCE ON SENSORS AND THEIR APPLICATIONS, PROCEEDINGS OF EUROSENSORS CONFERENCE, SOUTHAMPTON, UK, 13-16 SEPT. 1998, Seiten 213-216 vol.1, XP002110305 1998, Bristol, UK, IOP Publishing, UK ISBN: 0-7503-0536-3</p> <p>* das ganze Dokument *</p>	1,2,6							
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenart</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 33%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>MÜNCHEN</td> <td>29. Juli 1999</td> <td>Strohmayer, B</td> </tr> </table>				Recherchenart	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	MÜNCHEN	29. Juli 1999	Strohmayer, B
Recherchenart	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
MÜNCHEN	29. Juli 1999	Strohmayer, B							
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p>		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... &amp; : Mitglied der gleicher Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>							

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 6562

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

29-07-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4694834 A	22-09-1987	CA 1260062 A	26-09-1989
DE 4444607 A	09-05-1996	KEINE	

EPO-FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82